


GLASS COATING

Patent number: JP55015995
Publication date: 1980-02-04
Inventor: ROBEERU TERUNO; ARUBEERU BUAN KOTE
Applicant: BFG GLASSGROUP
Classification:
- **International:** C03C17/09
- **European:** C03C17/00B2; C03C17/245B
Application number: JP19790090267 19790716
Priority number(s): GB19780030589 19780720

Also published as:

 US4293326 (A1)
 NL7905581 (A)
 FR2456077 (A1)
 ES482995 (A)
 DE2929092 (A1)

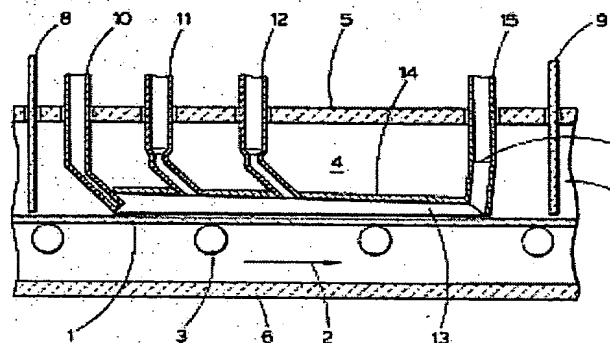
more >>

Report a data error he

Abstract not available for JP55015995

Abstract of corresponding document: **US4293326**

A process of coating glass with tin oxide by exposing the glass to a gaseous medium containing tin tetrachloride vapor under conditions causing formation of the oxide coating by chemical reaction and/or decomposition. The glass is moved continuously through the coating zone and in order to promote a high optical quality of the coating the gaseous medium is formed with a tin tetrachloride concentration corresponding to a partial pressure of at least 2.5×10^{-3} atm. and contains water vapor in a concentration corresponding to a partial pressure of at least 10×10^{-3} atm. and the gaseous medium contacts the glass face to be coated while said medium is at a temperature of at least 300 DEG C. and such face is at a temperature above 550 DEG C.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公告

⑫ 特 許 公 報 (B2)

昭61-50892

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 昭和61年(1986)11月6日

C 03 C 17/245
C 23 C 16/40

Z-8017-4G
6554-4K

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ガラスの被覆法

⑯ 特 願 昭54-90267

⑰ 公 開 昭55-15995

⑱ 出 願 昭54(1979)7月16日

⑲ 昭55(1980)2月4日

優先権主張 ⑳ 1978年7月20日㉑ イギリス(GB)㉒ 30589

⑳ 発 明 者 ロベール・テルノ ベルギー国6218チメオン・ル・ド・マナント6
㉑ 発 明 者 アルベール・ヴァン・ベルギー国6000シャルルロワ・ブルヴァール・ポール・ジ
コテ ヤンソン49
㉒ 出 願 人 ベーエフジェ・グラス フランス国パリ・ル・コマルタン43
グループ
㉓ 代 理 人 弁理士 安達 光雄 外1名
審 査 官 中 田 と し 子

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 ガラス基体あるいはその上に予め作られた被覆の面にそれが高温に保持されている間に四塩化錫を含むガス状媒体を接触させ化学反応および/または分解により酸化錫被覆を形成せしめ方法において、前記ガス状媒体が $2.5 \times 10^{-3} \sim 10^{-2}$ 気圧の分圧に相当する濃度の四塩化錫と、少なくとも $10 \times 10^{-3} \sim 200 \times 10^{-3}$ 気圧の分圧に相当する濃度の水蒸気を含み、ガス状媒体が少なくとも300℃の温度である間に前記面と接触せしめかかる接触を行なわしめる際のガラス温度が550℃～650℃であることを特徴とするガラス基体あるいはその上に予め作られた被覆の面上に酸化錫被覆を形成せしめる方法。

2 ガス状媒体が、一部はガラス面により規定されかつ残存媒体を前記の面から抜き去る排気ダクトに通じている流路にそつて実質的に乱れない層として被覆される基体面にそい流れるようになされる特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 基体面にそつて流れるガス状媒体が少なくとも一部分は、該基体面に対し45°あるいはそれ以下の角度をなす通路にそい該面に達するガス流から由来するものである特許請求の範囲第2項記載の方法。

4 ガラス基体がフロートタンクから移動せられ

るフロートガラスのリボンであり該リボンはガラスリボン通路にそつたガラス温度が550～650℃になる区域でガス状媒体と接触せしめられ、ガラスリボンは少なくとも6m/分のスピードを有しそれから酸化錫沈着が行なわれるガス状媒体中の四塩化錫および水蒸気の瞬間量ならびに濃度は基体上に少なくとも800Å/秒の割合で被覆が作られるような量ならびに濃度である特許請求の範囲第1項～第3項の何れかに記載の方法。

㉔ 発明の詳細な説明

本発明はガラス基体の面にそれぞれ高温である間に化学反応および/または分解して酸化錫被覆を作る四塩化錫を含むガス状媒体を接触させて、酸化錫被覆を作る方法に関するものである。

15 各種基体上の金属酸化物フィルムの蒸着法は多くの文献、例えば英国特許第702774号、およびジャーナル・オブ・ザ・エレクトロケミカル・ソサィエティ1978年1月号110頁のアル・エヌ・ゴジュタゴアによる「CVD薄膜SnO₂形成のメカニズム」に記載されている。これら刊行物には高温でかつ水蒸気の下に被覆すべき面に加水分解可能揮発性塩化物蒸気を接触させ金属酸化物被覆を作る方法が述べられている。英国特許第702774号に従えば電導性フィルム形成性化合物例えは塩化第二錫の溶液(例えば水性溶液)を被覆

すべき面に隣接する大気中に水を存在させながら400°F以上の温度でガラス基体上にスプレーしている。該特許明細書には被覆形成の行なわれる大気中に水が存在するフィルム形成スピードが大となると述べられているが、同明細書ではまたスプレーの行なわれる大気中の水分含量は何れの場合にも空気1ポンド当り0.01ポンド以下でなければならぬとも規定している。ジャーナル・オブ・ザ・エレクトロケミカル・ソサイエティ（1978年1月）のアル・エヌ・ゴシュタゴアの報告にはキャリアーガス塩化第二錫蒸気および水蒸気を含む接触用混合物から加熱された無定形二酸化ケイ素基体上に薄い酸化錫フィルムを蒸着する方法が述べられている。

多くの目的のため非常に良好な光学特性と特に均一な光透過能を有する酸化錫被覆（被覆の均一構造を意味する）を作る必要がある。光学的性質の良好な被覆を得ることの困難性はガラスリボンの如き移動基体に連続的に被覆する場合は極めて大となり、基体のスピードが大となるにつれてますます困難性が増す。平板ガラス製造工業において連続作業で平板ガラス上に光学被覆を作ることの重要な場合が多く、作業スピードを上げる傾向が大である。例えばフロートガラスは毎分少なくとも数メートルのリボンスピードで製造され、場合によっては毎分12メートルまでのスピードアップが行なわれている。

従来の刊行物記載の化学蒸着法の教示ではガラス基体上に高蒸着速度で光学性質の良好な酸化錫被覆を充分な信頼度でもつて作ることとはできない。化学蒸着法により表面被覆を形成せしめることは蒸気の組成および蒸着反応の特性といつたかなり明瞭な因子以外に多くの因子により影響を受ける。こういった他の諸因子には被覆部位における温度条件、基体面自体の組成などが含まれる。ガラス基体の移動中のものに酸化錫を蒸着する速度は被覆操作を湿潤大気中で実施することにより大ならしめうるが従来刊行物記載の教示に従えばこの水分含量は非常に制限されねばならず、さもなければ結果は不満足なものとなる。被覆は不都合な内部くもりを生じ、事実前述の英国特許第702774号では水蒸気の量を非常に制限せねばならぬためくもりが生じると述べられ同法ではくもりが避けられない。

本発明の目的の一つは化学蒸着により光学的性質の良好な酸化錫被覆をガラス基体上に充分な信頼度でもつて作ることができ、比較的大なる蒸着速度でもこういった結果の得られる方法を提供するにある。

本発明に従えばガラス基体あるいはその上に予め作られた被覆の面上に、それが高温に保持されている間に化学反応および／または分解で酸化錫被覆を作る四塩化錫を含むガス状媒体を接触させて酸化錫被覆を形成せしめる方法であつて、前記ガス状媒体が $2.5 \times 10^{-3} \sim 10^{-2}$ 気圧の分圧に相当する濃度の四塩化錫と $10 \times 10^{-3} \sim 200 \times 10^{-3}$ 気圧の分圧に相当する濃度の水蒸気を含み、ガス状媒体の温度が少なくとも300°Cの温度である間に前記面と接触せしめられ、かかる接触が行なわれる際のガラス温度が550°C以上であることを特徴とする方法が提供せられる。

かかる方法により高い酸化錫蒸着速度と、同時に内部くもりのない良好な光学的品質の酸化錫被覆の形成が達成せられる。四塩化錫と水蒸気の規定せる最少分圧の存在はこの結果にとつて必須である。前述の刊行物にも述べられている如く水蒸気の内容は酸化錫蒸着速度に影響をおよぼす。しかしながら本発明以前に提唱されていた処理条件下では水蒸気は非常に制限された濃度で用いられるのでなければ被覆の品質を害う傾向がある。本発明は、酸化錫の蒸着を行なうべきガス状媒体中に充分な濃度の四塩化錫が存在するならば、水蒸気濃度についてこの厳密な制限は不必要であるという発見に基づくものである。一般的にいつて四塩化錫濃度をある濃度範囲以上に増大させると、他の条件は同じで酸化錫沈着速度が増大する。しかしながらガラス基体上で酸化錫に変えられる四塩化錫の割合および被覆の品質の点でこの方法の効率は四塩化錫の濃度がある量を過えると非常に低下する。前述の如く水蒸気の分圧を少なくとも 10×10^{-3} 気圧の値に保つことにより適当な作業効率ならびに被覆品質の得られないような高濃度の四塩化錫にたよらなくても高度の被覆速度が得られる。このように四塩化錫と水蒸気濃度の間には重要な機能的関係があることが上記より認められよう。本明細書に規定せるこれら両濃度の最少値を守ることにより、本分野で従来刊行物に記載された方法で可能であるよりはより大なる蒸着速度

(3)

特公 昭 61-50892

5

で良好な光学特性の被覆を得ることができる。本明細書で酸化錫の蒸着速度という場合、基体上の酸化錫被覆の厚みの生長速度を意味し毎秒当りのオングストローム (Å) で表現してある。本発明により毎秒数千オングストロームの蒸着速度で良好な光学的品質の被覆が容易に作られる。

本発明にかかる好ましい方法において、ガス状媒体は被覆すべき基体面にそつて流される。この特徴は被覆の品質をさらに一段とよくするのに役立つ。

本発明の最も好ましい具体例において、ガス状媒体は、ガラス面で一部規定されかつ残留媒体が前記の面から抜きさられる排気ダクトに続く流路にそつて実質的に乱れない層として被覆すべき基体面にそい流される。

この流路にそつてのガス状媒体の流れは、流れ抵抗の実質的な増大をもたらす局部的循環流あるいは渦が実質的になければ、実質的に乱れないものとなると考えられる。換言すればこの流れは層流であることが好ましいが、もし所望の金属酸化物被覆が高温基体面と接触している境界層でのみ実質的に作られ、流体流れ中に沈着物として著しい程度形成されることがなければ液体の波あるいは小さな渦流でもかまわない。

被覆すべき面上の疑似沈着は被覆が作られる流路が浅ければより容易に回避しうる。基体面に直角に測定した流路の高さはどの点でも40mm以上にならぬようにするのが好ましい。

この流路は均一な高さであり、あるいはガス流が流される方向にその全長にわたり高さが増加あるいは減少してもかまわない。

流路の高さはそこをガスが流れる方向に減少し、その全長の少なくとも末端部で排気ダクトの方に高くなっていることが有利である。このようにテーバーの付いている流路を用いることによりガスの流れ層内での不都合な乱れを容易に回避しうる。この流路はその全長の少なくとも大部分にわたつてテーバー付きとなつてることが好ましい。10°以下のテーバー角で通常充分である。この特徴は光拡散あるいは所謂内部くもりをひきおこす内部構造欠陥がないという意味で最適品質の被覆を得るのに推奨せられる。この同じ目的を得るのに基体面にそつて流れるガス状媒体が基体面に対し45°以下の角度の通路（例えば前記流路中

6

に通ずる通路）にそい前記面に達するガス流から少なくとも一部分もたらされるのが有利である。被覆すべき面に45°以下の角度で前記ガス流あるいはガス流の一つを導くことは流路にそつてのガス状媒体の所望の乱れない流れを得るのに役立つ。

被覆すべき面と接触せしめられるガス状媒体中の四塩化錫の分圧は好ましくは $2.5 \times 10^{-3} \sim 10^{-2}$ 気圧である。この四塩化錫濃度範囲で操作することにより少なくとも800Å/秒の、場合によつては2000~3000Å/秒の高い酸化錫蒸着速度が効率よく達成せられる。こういつた結果をうるに必要な前記範囲内の四塩化錫最少濃度、従つてプロセス効率は水蒸気濃度に関係している。前述せる少なくとも800Å/秒、場合によつては2000~3000Å/秒といった高い蒸着速度は上述の四塩化錫濃度範囲に加えて $50 \times 10^{-3} \sim 200 \times 10^{-3}$ 気圧の分圧に相当する水蒸気濃度を保持することにより達成せられる。

四塩化錫と水蒸気は別々のガス流で被覆域に供給され、被覆すべき基体面の付近で互いに接触するようにすることが好ましい。こうすることにより錫塩の早期反応で蒸気供給路内部に固体が沈着することが回避せられる。

四塩化錫蒸気は好ましくはキャリアーガスとしての窒素流により基体へ導かれる。

本発明にかかる極めて有利な方法において、四塩化錫蒸気を含む窒素流は被覆される面にそつて流され、水蒸気を含む空気流が前記の流れ中にある位置で導かれそこで前記面にそつて流される。被覆の赤外線反射率を良くするためにはドーピング剤例えば弗化水素が酸化錫沈着の行なわれるところから前記ガス状媒体中に存在せしめられる。かかるドーピング剤は湿潤空気と混合して、あるいは別途ルートで被覆する基体面に供給せられる。

被覆域でのガラス温度は550℃という下限温度以上であることが好適であるが化学蒸着法によるガラス被覆での常識に従い、蒸着の行なわれる区域でのガラス温度はガラスが軟化する程高温であるべきではない。

本発明の潜在的利益は大なる蒸着速度で被覆を実施するのに利用する際に最もよく発揮せられる。本発明の極めて重要な方法は被覆域での四塩

(4)

特公 昭 61-50892

7

化錫および水蒸気の濃度を、酸化錫被覆が少なくとも800Å/秒の割合で作られるようにする方法である。蒸着速度を大にしようるため本発明方法はフロートタンクから移動せしめる時にフロートガラスのリボン上に酸化錫被覆を作るのに極めて好適に使用することができる。本発明のこういった利用法ではガラスリボン路のガラス温度が550℃～650℃である区域において前述のガス状媒体とリボンを接触させ、ガラスリボンのスピードを少なくとも6m/分とし、酸化錫蒸着の行なわれるガス状媒体中の四塩化錫および水蒸気の瞬間量ならびに濃度を被覆が少なくとも800Å/秒の割合で基体上に作られるようにしてフロートガラスリボンに酸化錫を被覆する。

フロートガラスリボンの被覆あるいはその他の利用の際に、本発明方法による被覆はガラス上に直接あるいは予め作られた被覆上に作られる。例えば酸化錫被覆は界面での構造現象によるくもりをさけるのに役立つ他の材料の比較的薄い下塗りの上に本発明方法によりもうけることができる。

本発明方法は勿論くりかえして実施し酸化錫被覆を順次積層することもできる。

以下実施例による本発明を説明する。なおこれら実施例ではフロート法により作られるガラスリボンの通路におかれた被覆ステーションの側断面図を示している添付図を参照している。

実施例 1

図示されていないフロートタンクから矢印2で示される方向に移動せしめられているガラスリボン1を被覆するのに添付図の被覆装置が用いられる。なおフロートタンク中では溶融錫浴上でフロート法によりガラスリボンが作られた。このガラスリボンは毎分12mのスピードでローラー3により被覆ステーションで支持された。

この被覆ステーションは耐火性屋根5、耐火性底壁6および耐火性側壁（その一方だけが図示されている）7を有する水平坑道の仕切り室4中に位置せしめられている。この室の両端は取りはずし可能な耐火性スクリーン8、9により構成されている。この被覆装置はフロートタンクと徐冷坑道の間の位置にもうけられている。別法としてこの被覆装置は徐冷坑道の一部の位置にもうけることもできる。

被覆装置は三つの供給導管10、11、12を

8

有し、これを通じてガス流が被覆室中に導入せられる。これら導管の下部末端部分はガラスリボンの移動方向に水平面から45°の角度で下方前方に傾斜している。これら導管の排出端は一部は囲い板14によりまた一部はガラスリボンの上表面により規定される浅い流路13中に開いている。

囲い板14は実質的にガラスリボンの全幅にわたり伸び、導管10、11、12は水平面では細長い長方形断面のものでそれらの幅（図の面に対し直角に測定）は囲い板の幅よりごく僅かだけ小さくなっている。これら導管の傾斜せる排出端部はスロットよう排出路をなしそこからガス流が流路13の実質的に全幅にわたる層の形で流出する。

囲い板14の頂部はガス流れ方向に幾分下方に傾斜しており、従つてガス流路13は煙突15に接続されているガス出口端の方に向かつてその高さが幾分低くなっている。導管12のガス放出端から煙突15まで反応器の長さは約2mで、その高さは入口端での40mmからガス出口端での10mmへと変化している。この煙突15は16のような仕切りにより内部が多数の排出通路で互いに並んで実質的にガス排出路の全幅にわたっている通路群に分かれている。

流路13の入口端の下の部分でのガラスリボンの温度は約580℃であつた。

500℃に予め加熱された窒素が図示されていない供給源からダクト10にそつて供給され室4内にあるガスおよび囲い板14の外部のガスから通路13を分離する一種の空気スクリーンとして役立つようにされた。

窒素流中に含まれる四塩化錫蒸気が450℃でダクト11にそつて連続的に供給される通路13にそつて流れるよう一つの流れとして放出された。四塩化錫蒸気は液状の四塩化錫を予め加熱された窒素流中にスプレーして作られた。

ダクト12には空気、水蒸気および弗化水素酸からなるガス混合物が450℃で連続的に供給された。弗化水素酸の目的は被覆の赤外線反射率を増大するためガラスリボン上に作られる被覆を弗素イオンでドーブするためであつた。ダクト12へのガスの供給は四塩化錫を含む反応性の流れをガラス表面の方へ押しやる助けとなる。

道路13中へ上述の如くそれぞれのガス流を連

(5)

特公 昭 61-50892

9

10

統的に供給する結果として、ダクト12の排出端と煙突15の間のこの通路の下流末端部に四塩化錫と水蒸気（さらに弗化水素酸）を含むガス流が得られた。このガス混合物は実質的に乱れのない層を作る。単位時間当りにダクト10、11、12から通路13中に供給されるそれぞれのガスの相対量は、ダクト12のスロットよう排出オリフィスの後のガラスの高さのところで四塩化錫の分圧が 5×10^{-5} 気圧、水蒸気分圧が 125×10^{-3} 気圧を保つような量であつた。通路13のそれから下流末端部から移動ガラスリボン上に酸化錫が蒸着されるにいつた。残余ガスは被覆部位から煙突15を介し連続的に排出された。

移動ガラスリボン上に厚さ800Åの酸化錫の被覆が作られた。これは1200Å/秒の蒸着速度に相当するものである。得られた被覆をしらべたが酸化錫蒸着速度が大であるにもかかわらず内部くもりは全く認められなかつた。

実施例 2

実施例1に述べた被覆装置を用い、下表に示された SnCl_4 と H_2O の分圧を保ちながら被覆操作を実施し、同表に示す酸化錫の蒸着速度で被覆が得られた。

SnCl_4 の分圧 (気圧)	H_2O の分圧 (気圧)	蒸着速度 (Å/秒)
2×10^{-3}	10×10^{-3}	400
6×10^{-3}	10×10^{-3}	560
6×10^{-3}	55×10^{-3}	1100
10×10^{-3}	160×10^{-3}	2500

この表から明らかな如く、後の2組の条件が高度の蒸着速度を得るのに最も満足すべきものである。これらは本発明の好ましい方法の例にすぎない。

改変の一例として反応帯をカバーする囲い板14のダクト12の排出端から煙突15までの一部を焼結金属プレートで構成し、乾燥空気をこのプレートを通じて反応性ガス流を反応器の壁から分離し管をつまらせないようにする空気クッションを形成せしめるよう導入することができる。

上記実施例では反応ガス状媒体を被覆する基体面にそつて流すようにして本発明が実施されている。これは好ましい方法であるが、本発明にとり必須要件ではない。例えば四塩化錫蒸気、水蒸気および弗化水素酸は別々の流れでガラスリボンの方に吹き出されそれらがガラスと接触せしめられる区域内で混合され、そこから反応物と共に過剰ガスがガラスリボンから引きはなされる方向に板き出されてもよい。

図面の簡単な説明

添付図は本発明方法の実施に用いられる装置の側断面図である。

